



日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月 6日

Masahiko HIROSE, et al. Q81022
COMPOSITE SEMIPERMÉABLE MEMBRANE....
Mark Boland 202-293-7060
April 19, 2004
1 of 1

出願番号
Application Number: 特願2003-127817
[ST. 10/C]: [JP2003-127817]

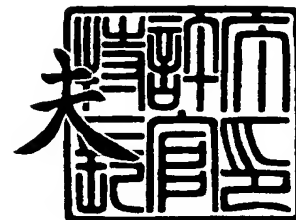
出願人
Applicant(s): 日東電工株式会社



2004年 1月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3002084

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03211ND

【提出日】 平成15年 5月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 廣瀬 雅彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 高田 政勝

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092266

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903185

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合半透膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも水酸化アルカリ金属及び有機酸の存在下で、多官能アミン成分と多官能酸成分とを反応させて得られるポリアミド系樹脂を含有してなる薄膜を多孔性支持膜の表面に形成することを特徴とする複合半透膜の製造方法。

【請求項 2】 少なくとも多官能アミン成分、水酸化アルカリ金属、有機酸、及び水を混合した水溶液と、多官能酸成分を含有する有機溶液とを接触させ、界面重合させることにより前記薄膜を形成する請求項 1 記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項 3】 界面重合させた後、100℃以上に加熱することにより前記薄膜を形成する請求項 2 記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項 4】 有機酸が、スルホ基及び／又はカルボキシル基を含有するものである請求項 1～3 のいずれかに記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項 5】 有機酸が、炭素数 6 以上の長鎖アルキル基を有さない有機酸である請求項 1～4 のいずれかに記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項 6】 混合する水酸化アルカリ金属と有機酸との規定度の比（水酸化アルカリ金属／有機酸）が 1.2／1～0.9／1である請求項 2～5 のいずれかに記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項 7】 水溶液の pH が 5～11 である請求項 2～6 のいずれかに記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の製造方法によって得られる複合半透膜。

【請求項 9】 多官能アミン成分と多官能酸成分とを縮合反応させて得られるポリアミド系樹脂を含む薄膜が多孔性支持膜の表面に形成されている複合半透膜であって、前記薄膜は水酸化アルカリ金属と炭素数 6 以上の長鎖アルキル基を有さない有機酸とからなる有機酸アルカリ金属塩を含有することを特徴とする複合半透膜。

・ 【請求項 10】 前記有機酸が、スルホ基及び／又はカルボキシル基を含有することを特徴とする請求項 9 記載の複合半透膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミド系樹脂を含む薄膜とこれを支持する多孔性支持膜とからなる複合半透膜及びその製造方法に関する。かかる複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

従来より、多孔性支持体上に実質的に選択分離性を有する薄膜を形成してなる複合半透膜が知られている。このような複合半透膜としては、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなるスキン層が支持体上に形成されたものが知られている（特許文献 1～4）。前記複合半透膜は、高い脱塩性能と透水性能を有しており、イオン性物質に対しては高い阻止性能を有しているが、透過水量が低く、さらに高い透過流束化が望まれていた。前記高透過流束化を目的として、薄膜にアミン塩を添加する技術が開示されている（特許文献 5）。

【特許文献 1】

特開昭 5 5 - 1 4 7 1 0 6 号公報

【特許文献 2】

特開昭 6 2 - 1 2 1 6 0 3 号公報

【特許文献 3】

特開昭 6 3 - 2 1 8 2 0 8 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 7 9 3 7 2 号公報

【特許文献 5】

特公平 6 - 7 3 6 1 7 号公報

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特許文献 5 記載の技術では、界面重合後、ハンドリング性を向上させるために膜を乾燥すると有機物質阻止性能が低下したり、化学洗浄剤などに対し性能が低下するなどの問題があった。

【0 0 0 3】

本発明の目的は、高い塩阻止性能と高い透過流束を併せ持つ複合半透膜であって、特に非荷電物質の阻止性能に優れる複合半透膜及びその製造方法を提供することにある。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究したところ、少なくとも水酸化アルカリ金属及び有機酸の存在下で、多官能アミン成分と多官能酸成分とを反応させて薄膜を形成することにより前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 5】

即ち、本発明の複合半透膜の製造方法は、少なくとも水酸化アルカリ金属及び有機酸の存在下で、多官能アミン成分と多官能酸成分とを反応させて得られるポリアミド系樹脂を含有してなる薄膜を多孔性支持膜の表面に形成することを特徴とする。

【0 0 0 6】

前記方法で製造される複合半透膜は、高い塩阻止性能と高い透過流束を併せ持ち、特に非荷電物質に対して高い阻止性能を有する。少なくとも水酸化アルカリ金属及び有機酸の存在下で、多官能アミン成分と多官能酸成分とを反応させて薄膜を形成することによりこのような顕著な効果が発現する理由は明らかではないが、薄膜の形成工程において水酸化アルカリ金属及び有機酸の相乗効果により薄膜の構造や性質を変化させたと考えられる。

【0007】

本発明の複合半透膜の製造方法においては、少なくとも多官能アミン成分、水酸化アルカリ金属、有機酸、及び水を混合した水溶液と、多官能酸成分を含有する有機溶液とを接触させ、界面重合させることにより前記薄膜を形成することが好ましい。また、界面重合させた後、形成された膜を100℃以上に加熱して前記薄膜を形成することが好ましい。100℃以上に加熱することにより薄膜の機械的強度や耐熱性等を向上させることができる。加熱温度は100～200℃であることが好ましく、さらに好ましくは100～150℃である。

【0008】

また前記有機酸は、スルホ基及び／又はカルボキシル基を含有するものであることが好ましい。

【0009】

さらに前記有機酸は、炭素数6以上の長鎖アルキル基を有さない有機酸であることが好ましい。

【0010】

水に混合する水酸化アルカリ金属と有機酸との規定度の比（水酸化アルカリ金属／有機酸）が1.2／1～0.9／1であることが好ましい。また、前記水溶液のpHが5～11であることが好ましい。規定度の比が1.2／1を超える場合には水溶液中のpHが高くなり透過流束が低下する傾向にあり、一方、0.9／1未満の場合には水溶液中のpHが低くなり界面重合の反応性が低下するため高塩阻止性能が得られない傾向にある。

【0011】

本発明は、前記製造方法によって得られる複合半透膜、に関する。

【0012】

また本発明は、多官能アミン成分と多官能酸成分とを縮合反応させて得られるポリアミド系樹脂を含む薄膜が多孔性支持膜の表面に形成されている複合半透膜であって、前記薄膜は水酸化アルカリ金属と炭素数6以上の長鎖アルキル基を有さない有機酸とからなる有機酸アルカリ金属塩を含有することを特徴とする複合半透膜、に関する。本発明においては、前記有機酸が、スルホ基及び／又はカル

ポキシル基を含有するものであることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の複合半透膜の製造方法は、少なくとも水酸化アルカリ金属及び有機酸の存在下で、多官能アミン成分と多官能酸成分とを反応させて得られるポリアミド系樹脂を含有してなる薄膜を多孔性支持膜の表面に形成することを特徴とする。

【0014】

多官能アミン成分とは、2以上の反応性アミノ基を有する多官能アミンであり、芳香族、脂肪族、又は脂環式が多官能アミンが挙げられる。

【0015】

芳香族多官能アミンとしては、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、*N*, *N'*-ジメチル-*m*-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、*n*-フェニル-エチレンジアミン等が挙げられる。脂環式多官能アミンとしては、例えば、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。これらの多官能アミンは1種で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0016】

多官能酸成分とは、反応性カルボニル基を2個以上有する多官能酸化合物であり、例えば酸ハライド基、酸無水物基等を有する多官能酸化合物を挙げることができる。

【0017】

多官能酸ハライド化合物としては、芳香族、脂肪族、又は脂環式が多官能酸ハ

ラ、イドが挙げられる。芳香族多官能酸ハライドとしては、例えば、トリメシン酸トリクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸トリクロライド、ベンゼンジスルホン酸ジクロライド、クロロスルホニルベンゼンジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。脂肪族多官能酸ハライドとしては、例えば、プロパンジカルボン酸ジクロライド、ブタンジカルボン酸ジクロライド、ペンタンジカルボン酸ジクロライド、プロパントリカルボン酸トリクロライド、ブタントリカルボン酸トリクロライド、ペンタントリカルボン酸トリクロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。脂環式多官能酸ハライドとしては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸トリクロライド、シクロブタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタントリカルボン酸トリクロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。これら多官能酸ハライドは1種で用いてもよく、2種以上用いてもよい。高塩阻止性能の薄膜を得るためには、芳香族多官能酸ハライドを用いることが好ましい。

【0018】

また、多官能酸成分の少なくとも一部に3価以上の多官能酸成分を用いて、架橋構造を形成するのが好ましい。

【0019】

また、ポリアミド系樹脂を含む薄膜の性能を向上させるために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸などのポリマー、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールなどを共重合させてもよい。

【0020】

水酸化アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムなどの水酸化物が挙げられ、好ましくは水酸化リチウム、水酸化

ナトリウム、水酸化カリウムである。これら水酸化アルカリ金属は1種で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0021】

有機酸は、水酸化アルカリ金属と塩を形成する有機酸化合物であれば特に制限されず、例えば、ベンゼンスルホン酸、安息香酸等の芳香族有機酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸等の脂肪族有機酸、カンファスルホン酸等の脂環式有機酸が挙げられる。有機酸は、スルホ基及び／又はカルボキシル基を含有する有機酸が好ましい。また、有機酸は、炭素数6以上の長鎖アルキル基を有さないものが好ましい。つまり有機酸と水酸化アルカリ金属とからなる有機酸アルカリ金属塩は、界面活性剤としての性質を有さないものであることが好ましい。

【0022】

本発明において薄膜を支持する多孔性支持膜は、薄膜を支持しうるものであれば特に限定されず、通常平均孔径10～500 Å程度の微孔を有する限外濾過膜が好ましく用いられる。多孔性支持膜の形成材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものをあげることができるが、特に化学的、機械的、熱的に安定である点からポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンが好ましく用いられる。かかる多孔性支持膜の厚さは、通常約25～125 μm、好ましくは約40～75 μmであるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。なお、多孔性支持膜は織布、不織布等による裏打ちにて補強されていてもよい。

【0023】

薄膜を多孔性支持膜上に形成させる方法としては、少なくとも前記水酸化アルカリ金属及び有機酸の存在下で、多官能アミン成分と多官能酸成分とを反応させてポリアミド系樹脂を合成し、該ポリアミド系樹脂を含有する薄膜を多孔性支持膜上に形成できれば特に制限されない。例えば、水酸化アルカリ金属及び有機酸と前記両成分とを含有する溶液を多孔性支持膜上に塗布して重合させ、ポリアミド系樹脂からなる薄膜を形成する方法、多孔性支持膜上での界面重合によりポリ

アミド樹脂の薄膜を形成させる方法、水面上にポリアミド系樹脂の溶液を展開させて、そのポリアミド樹脂の被膜を形成させた後、多孔性支持膜に被膜を載置させる方法等を挙げることができる。

【0024】

本発明においては、少なくとも多官能アミン成分、水酸化アルカリ金属、有機酸、及び水を混合した水溶液と、多官能酸成分を含有する有機溶液とを接触させ、界面重合させることにより薄膜を形成し、該薄膜を多孔性支持膜上に載置する方法や、多孔性支持膜上での前記界面重合によりポリアミド樹脂の薄膜を多孔性支持膜上に直接形成する方法が好ましい。

【0025】

特に、多孔性支持膜上に少なくとも多官能アミン成分、水酸化アルカリ金属、有機酸、及び水を混合した水溶液を塗布した後に、かかる多孔性支持膜を多官能酸成分を含有する有機溶液に接触させることにより多孔性支持膜上に薄膜を形成させる界面重合法が好ましい。

【0026】

前記界面重合法において、水溶液中の多官能アミン成分の濃度は特に制限されないが、0.1～10重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量%である。多官能アミン成分の濃度が0.1重量%未満の場合には薄膜にピンホール等の欠陥が生じやすくなり、また塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能アミン成分の濃度が10重量%を超える場合には膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなり、透過流束が低下する傾向にある。

【0027】

また、水に混合する水酸化アルカリ金属と有機酸の量は特に制限されないが、水酸化アルカリ金属は0.1～1N程度であることが好ましく、有機酸は0.1～1N程度であることが好ましい。水に混合する水酸化アルカリ金属と有機酸の量が少ない場合には高い塩阻止性能と高い透過流束を併せ持ち、特に非荷電物質の阻止性能に優れるという本発明の効果が十分に得られない場合がある。一方、水に混合する水酸化アルカリ金属と有機酸の量が多い場合には塩阻止率が低下する傾向にある。

【0 0 2 8】

前記水溶液の調製法としては、例えば、水に水酸化アルカリ金属と有機酸とを加え、そこに多官能アミン成分を添加して溶解させる方法、水酸化アルカリ金属と有機酸とを含有する水溶液と多官能アミン成分を含有する水溶液を混合する方法、又は多官能アミン成分を含有する水溶液に水酸化アルカリ金属と有機酸とを添加する方法などが挙げられるがこれらに限らない。

【0 0 2 9】

水に混合する水酸化アルカリ金属と有機酸との規定度の比（水酸化アルカリ金属／有機酸）が $1.2 / 1 \sim 0.9 / 1$ の条件下で形成されることが好ましい。規定度の比が $1.2 / 1$ を超える場合には水溶液中の pH が高くなり透過流束が低下する傾向にあり、一方、 $0.9 / 1$ 未満の場合には水溶液中の pH が低くなり界面重合の反応性が低下するため高塩阻止性能が得られない傾向にある。

【0 0 3 0】

前記有機溶液中の多官能酸成分の濃度は特に制限されないが、 $0.01 \sim 10$ 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05 \sim 2$ 重量%である。多官能酸成分の濃度が 0.01 重量%未満の場合には薄膜にピンホール等の欠陥が生じやすくなり、また塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能酸成分の濃度が 10 重量%を超える場合には膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなり、透過流束が低下する傾向にある。

【0 0 3 1】

前記有機溶液に用いられる有機溶媒としては、水に対する溶解度が低く、多孔性支持膜を劣化させず、多官能酸成分を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の飽和炭化水素、 $1, 1, 2$ -トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン置換炭化水素を挙げることができる。好ましくは沸点が 300°C 以下、さらに好ましくは沸点が 200°C 以下の飽和炭化水素である。

【0 0 3 2】

前記水溶液や有機溶液には、製膜を容易にしたり、得られる複合半透膜の性能を向上させるための目的で各種の添加剤を加えることができる。前記添加剤とし

ては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、及びラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤、重合により生成するハロゲン化水素を除去する水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、及びトリエチルアミン等の塩基性化合物、アシル化触媒、特開平 8-224452 号公報記載の溶解度パラメータが $8 \sim 14 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ の化合物などが挙げられる。

【0033】

多孔性支持膜上に前記水溶液を塗布した後に、かかる多孔性支持膜を多官能酸成分を含有する有機溶液に接触させる時間は特に制限されないが、 $2 \sim 600$ 秒であることが好ましく、さらに好ましくは $4 \sim 120$ 秒である。

【0034】

本発明においては、有機溶液との接触後、多孔性支持膜上の過剰な有機溶液を除去し、多孔性支持膜上の形成膜を 100°C 以上で加熱乾燥して薄膜を形成することが好ましい。形成膜を加熱処理することによりその機械的強度や耐熱性等を高めることができる。加熱温度は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、特に好ましくは $100 \sim 150^\circ\text{C}$ である。加熱時間は 30 秒 ~ 10 分程度が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 7$ 分程度である。

【0035】

このようにして形成した薄膜の厚みは、通常 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

【0036】

本発明の複合半透膜は、高い塩阻止性能と高い透過流束を併せ持ち、特に非荷電物質の阻止性能に優れる。該複合半透膜は、クリーンな水が要求される分野、例えば、かん水や海水等の脱塩による淡水化や、半導体の製造に必要とされる超純水の製造等に好適に用いることができる。

【0037】

【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、実施例等に記載の食塩の阻止率(%)、及び IPA の阻止率(%) は下記式により算出される値である。

【0038】

＜食塩の阻止率＞

阻止率 (%) = (1 - (膜透過液中の食塩濃度 / 原水中の食塩濃度)) × 100

＜IPAの阻止率＞

阻止率 (%) = (1 - (膜透過液中のIPA濃度 / 原水中のIPA濃度)) × 100

実施例 1

m-フェニレンジアミン 3 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.25 重量部、ベンゼンスルホン酸 5.5 重量部 (0.35 N)、水酸化ナトリウム 1.4 重量部 (0.35 N)、イソプロピルアルコール 20 重量部、及び水 69.85 重量部に混合して水溶液 (pH 7.2) を調製した。該水溶液を多孔性支持膜上に塗布した後、余分な水溶液を除去して多孔性支持膜上に膜を形成した。次に、トリメシン酸クロライド 0.2 重量%を含むイソオクタン溶液を前記膜上に塗布した。その後、余分なイソオクタン溶液を除去して 120℃の乾燥器内で 2 分間保持して多孔性支持膜上に薄膜を形成して複合半透膜を得た。

作製した複合半透膜を用いて、500 mg/l の食塩水を原水として、25℃、pH 6.5、圧力 0.75 MPa の条件下で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 99.1%、透過流束は 1.4 m³ / (m² / 日) であった。また、500 ppm のイソプロピルアルコール (IPA) 水溶液を原水として、25℃、pH 6.5、圧力 0.75 MPa の条件下で透過試験をおこなった。その結果、IPA の阻止率は 83%、透過流束は 1.4 m³ / (m² / 日) であった。

【0039】

実施例 2

m-フェニレンジアミン 3 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.25 重量部、酢酸 2.1 重量部 (0.35 N)、水酸化ナトリウム 1.4 重量部 (0.35 N)、イソプロピルアルコール 20 重量部、及び水 73.25 重量部に混合して水溶液 (pH 6.6) を調製した。それ以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例 1 と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 99.2%、透過流束は 1.3 m³ / (m² / 日)

）であつた。また、IPAの阻止率は84%、透過流束は $1.3 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であつた。

【0040】

実施例 3

m-フェニレンジアミン3重量部、ラウリル硫酸ナトリウム0.25重量部、メタンスルホン酸3.3重量部(0.35N)、水酸化ナトリウム1.4重量部(0.35N)、イソプロピルアルコール20重量部、及び水72.05重量部に混合して水溶液(pH6.1)を調製した。それ以外は実施例1と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例1と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は99.2%、透過流束は $1.5 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であつた。また、IPAの阻止率は80%、透過流束は $1.5 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であつた。

【0041】

実施例 4

m-フェニレンジアミン3重量部、ラウリル硫酸ナトリウム0.25重量部、カンファスルホン酸8.0重量部(0.35N)、水酸化ナトリウム1.4重量部(0.35N)、イソプロピルアルコール20重量部、及び水67.35重量部に混合して水溶液(pH6.2)を調製した。それ以外は実施例1と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例1と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は99.1%、透過流束は $1.3 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であつた。また、IPAの阻止率は83%、透過流束は $1.3 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であつた。

【0042】

実施例 5

m-フェニレンジアミン3重量部、ラウリル硫酸ナトリウム0.25重量部、ベンゼンスルホン酸5.5重量部(0.35N)、水酸化カリウム2.0重量部(0.35N)、イソプロピルアルコール20重量部、及び水69.25重量部に混合して水溶液(pH6.3)を調製した。それ以外は実施例1と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例1と同様の方法で透

過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 99.1%、透過流束は $1.1 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。また、IPA の阻止率は 79%、透過流束は $1.1 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。

【0043】

実施例 6

m-フェニレンジアミン 3 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.25 重量部、ベンゼンスルホン酸 5.5 重量部 (0.35 N)、水酸化リチウム 0.8 重量部 (0.35 N)、イソプロピルアルコール 20 重量部、及び水 70.45 重量部に混合して水溶液 (pH 9.7) を調製した。それ以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例 1 と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 99.2%、透過流束は $1.0 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。また、IPA の阻止率は 85%、透過流束は $1.0 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。

【0044】

参考例 1

m-フェニレンジアミン 3 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.25 重量部、ベンゼンスルホン酸 5.5 重量部 (0.35 N)、水酸化ナトリウム 1.4 重量部 (0.35 N)、トリエチルアミン 3.5 重量部、イソプロピルアルコール 20 重量部、及び水 66.35 重量部に混合して水溶液 (pH 12.0) を調製した。それ以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例 1 と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 99.2%、透過流束は $0.7 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。また、IPA の阻止率は 80%、透過流束は $0.7 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。実施例 1 の複合半透膜に比べて透過流束が低下した。

【0045】

比較例 1

m-フェニレンジアミン 3 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.25 重量部、ベンゼンスルホン酸 5.5 重量部 (0.35 N)、イソプロピルアルコール 20 重量部、及び水 71.25 重量部に混合して水溶液 (pH 3.0) を調製した。

それ以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例 1 と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 27 %、透過流束は $3.8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。また、IPA の阻止率は 10 %、透過流束は $3.9 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。実施例 1 の複合半透膜に比べて食塩の阻止率及び IPA の阻止率が極めて悪かった。

【0046】

比較例 2

m-フェニレンジアミン 3 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.25 重量部、ベンゼンスルホン酸 5.5 重量部 (0.35 N)、トリエチルアミン 3.5 重量部 (0.35 N)、イソプロピルアルコール 20 重量部、及び水 67.75 重量部に混合して水溶液を調製した。それ以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例 1 と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 99.1 %、透過流束は $1.4 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。また、IPA の阻止率は 77 %、透過流束は $1.4 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。実施例 1 の複合半透膜に比べて食塩の阻止率は同等であるが、IPA の阻止率が低下した。

【0047】

比較例 3

m-フェニレンジアミン 3 重量部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.25 重量部、塩酸 1.3 重量部 (0.35 N)、水酸化ナトリウム 1.4 重量部 (0.35 N)、イソプロピルアルコール 20 重量部、及び水 74.05 重量部に混合して水溶液 (pH 5.5) を調製した。それ以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例 1 と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 99.1 %、透過流束は $0.8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。また、IPA の阻止率は 77 %、透過流束は $0.8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。実施例 1 の複合半透膜に比べて透過流束が大きく低下した。

【0048】

参考例 2

実施例 1 において、ベンゼンスルホン酸及び水酸化ナトリウムの代わりにベン

ゼンズルホン酸ナトリウム 6.3 重量部を加えた（水溶液の pH は 7.0）以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を得た。作製した複合半透膜を用いて、実施例 1 と同様の方法で透過試験を行った。その結果、食塩の阻止率は 99.3 %、透過流束は $0.8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。また、IPA の阻止率は 81 %、透過流束は $0.8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 / \text{日})$ であった。

【 0 0 4 9 】

【表 1】

	水溶液		pH	食塩水(原水)		IPA水溶液(原水)	
	酸	アルカリ金属		食塩阻止率(%)	透過流量($\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$)	IPA阻止率(%)	透過流量($\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$)
実施例1	ベンゼンスルホン酸	水酸化ナトリウム	7.2	99.1	1.4	83	1.4
実施例2	酢酸	水酸化ナトリウム	6.6	99.2	1.3	84	1.3
実施例3	メタンスルホン酸	水酸化ナトリウム	6.1	99.2	1.5	80	1.5
実施例4	カンファスルホン酸	水酸化ナトリウム	6.2	99.1	1.3	83	1.3
実施例5	ベンゼンスルホン酸	水酸化カリウム	6.3	99.1	1.1	79	1.1
実施例6	ベンゼンスルホン酸	水酸化リチウム	9.7	99.2	1.0	85	1.0
参考例1	ベンゼンスルホン酸	水酸化ナトリウム	12	99.2	0.7	80	0.7
比較例1	ベンゼンスルホン酸	—	3	27	3.8	10	3.9
比較例2	ベンゼンスルホン酸	トリエチルアミン	—	99.1	1.4	77	1.4
比較例3	塩酸	水酸化ナトリウム	5.5	99.1	0.8	77	0.8
参考例2	—	—	7.0	99.3	0.8	81	0.8



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い塩阻止性能と高い透過流束を併せ持つ複合半透膜であって、特に非荷電物質の阻止性能に優れる複合半透膜、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも水酸化アルカリ金属及び有機酸の存在下で、多官能アミン成分と多官能酸成分とを反応させて得られるポリアミド系樹脂を含有してなる薄膜を多孔性支持膜の表面に形成することを特徴とする複合半透膜の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 2 7 8 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

氏 名

日東電工株式会社